

#6 flu  
12-2701Jc978 U. S. PTO  
09/938539

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 17 JUIL. 2001

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30  
<http://www.inpi.fr>





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2


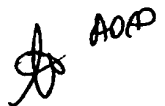
Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

<b>1 AOUT 2000</b> REMISE DES DÉPÔTS DATE 75 INPI PARIS LIEU N° D'ENREGISTREMENT 0010110 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 01 AOUT 2000 PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> Monsieur François OHRESESR ATOFINA Département Propriété Industrielle 4/8 Cours Michelet 92091 PARIS LA DEFENSE	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) AM 1648 - FOH/NB			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		N°	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> COMPOSITION POUR LA PREPARATION A FROID AU COLLAGE DE MATERIAUX COMPOSITES			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINDLEY	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	4/8 Cours Michelet La Défense 10	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES COPIES DATE <b>14 AOUT 2000</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0010110</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		AM 1648 - FOH/NB	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		OHRESSER	
Prénom		François	
Cabinet ou Société		ATOFINA	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		5035	
Adresse	Rue	4/8 Cours Michelet La Défense 10	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.49.00.82.21	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.49.00.53.97	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suites», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  François OHRESSER		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>   	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		FOH/fo - AM 1648	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0010110	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)  COMPOSITION POUR LA PREPARATION A FROID AU COLLAGE DE MATERIAUX COMPOSITES			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>  ATOFINA 4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		FOUQUAY	
Prénoms		Stéphane	
Adresse	Rue	6, parc de Lyons	
	Code postal et ville	76130	MONT SAINT AIGNAN
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LALLIER	
Prénoms		Jean-Pierre	
Adresse	Rue	10, rue des Trois Moulins	
	Code postal et ville	95220	HERBLAY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		MISKOVIC	
Prénoms		Michel	
Adresse	Rue	6, rue des Veneurs	
	Code postal et ville	60200	COMPIEGNE
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Paris-la-Défense, le 28 septembre 2000 François OHRESSER			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

## **COMPOSITION POUR LA PREPARATION A FROID AU COLLAGE DE MATERIAUX COMPOSITES**

La présente invention concerne une composition liquide utilisable pour la  
5 préparation à froid de matériaux composites en vue de leur conférer sans ponçage  
ou abrasion préalable un état de surface propice à un collage à l'aide d'adhésifs de  
type Polyuréthane.

Les matériaux composites comprennent principalement trois constituants:  
une résine polyester insaturée UP pour environ 30 % poids et deux types de charges  
10 (environ 70 %), une charge de renforcement constituée de fibres généralement de  
verre (environ 20 %) et une charge de remplissage inerte (environ 50 %)  
destinée à réduire le coût du matériau souvent constituée de carbonate de calcium.  
Naturellement, on peut y ajouter d'autres additifs, par exemple des additifs thermo-  
plastiques comme l'acétate de polyvinyle (PVAc), d'une part pour limiter le retrait de  
15 la résine lors de la polymérisation et, d'autre part, pour conduire à des surfaces  
lisses ; on peut également ajouter des agents de démoulage internes ; par exem-  
ple des stéarates de zinc ou de calcium sont également additionnés afin de faciliter  
le démoulage des pièces.

Ces composites sont des produits moulés soit à froid et/ou sous vide, on  
20 parle alors de Polyester contact, soit à chaud et ils sont alors désignés par une série  
de sigles d'origine américaine tels que SMC (Sheet Molding Compound), BMC (Bulk  
Molding Compound), RTM (Resin Transfert Molding), AMC (Adapted Molding  
Compound), RIM (Resin Injection Molding), etc ...

L'industrie automobile est représentative des utilisateurs de ce type de maté-  
25 riaux composites. Cette industrie utilise en effet de plus en plus fréquemment ces  
matériaux pour remplacer les tôles de carrosserie afin de réduire le poids, de résou-  
dre les problèmes de corrosion, mais également pour acquérir plus de liberté dans  
l'élaboration de formes nouvelles. La jonction par collage est alors le seul moyen  
d'assemblage disponible, les techniques classiques telles que le sertissage et le  
30 boulonnage n'étant plus adaptées. Par ailleurs, la finition de la surface après mise en  
peinture doit présenter un aspect lisse identique à celui de la tôle, les deux matériaux  
étant présents sur le véhicule.

Le problème posé par la qualité du collage entre deux pièces en matériaux  
composites est alors essentiel tout en ayant pour souci de minimiser les coûts de  
35 préparation des surfaces à coller. La qualité du collage est déterminée par des  
essais de résistance à la rupture en traction-cisaillement selon la méthode dite des  
cales définissant des faciès de rupture. On doit distinguer la rupture adhésive (RA),  
considérée comme mauvaise, où l'adhésif reste solidaire d'un support, la rupture

cohésive (RC), considérée comme bonne, où la rupture intervient au sein de la couche d'adhésif et la rupture du support (RS) indépendante de l'adhésif, avec sa variante délamination du support (DEL), elle excellente. On peut parler pour ces deux derniers cas de rupture de type « structural ou semi-structural ». Il existe toute  
5 une série de cas intermédiaires qui sont estimés en pourcentage des surfaces concernées.

La nature des matériaux composites ainsi que la recherche de surfaces de plus en plus lisses ont une influence sur les caractéristiques de surface du composite et par conséquent sur leur comportement adhésif.

10 Pour traiter les surfaces des pièces à coller, on utilise généralement un solvant, notamment la méthyl-éthyl-cétone, le dichlorométhane, l'acétone qui agit comme agent dégraissant pour la solubilisation partielle et/ou l'élimination grossière des agents de démoulage internes et de la phase thermoplastique présents en surface. Ce traitement n'est cependant pas suffisamment efficace pour éviter un  
15 ponçage ou une abrasion préalable des pièces à encoller avant le « dégraissage », cette opération mécanique de ponçage ou d'abrasion étant source de poussières. Le ponçage ou l'abrasion sont par ailleurs rendus de plus en plus difficile du fait des géométries de plus en plus complexes des pièces à encoller.

La demanderesse a ainsi trouvé de façon surprenante, que l'utilisation à froid  
20 d'une composition liquide selon la présente invention permettait d'éviter les opérations de ponçage ou d'abrasion, ainsi que le séchage avant l'application de l'adhésif polyuréthane.

Ainsi, la présente invention a pour objet une composition pour la préparation à froid de matériaux composites à base de résines polyester en vue d'améliorer l'état  
25 de surface desdits matériaux composites pour un collage au moyen d'adhésifs de type Polyuréthane comprenant:

(a) au moins un solvant polaire aprotique (TPA)

(b) au moins un éther (TE) choisi dans la famille des éthers, des éther-esters, des éther-cétones présentant :

- 30 - un volume molaire inférieur à 200 et de préférence inférieur à 160,  
- une molécule dépourvue de fonction hydroxyle, et

(c) au moins un activateur (TA) comportant au moins une fonction azotée réactive de type  $-NH_2$  et/ou  $-NH-$  de volume molaire inférieur à 100.

La composition selon l'invention comprend un solvant polaire aprotique  
35 (TPA) ou un mélange de ces solvants qui sont choisis dans le groupe constitué par le Diméthylsulfoxyde (DMSO), le Diméthylformamide (DMF), la 1-méthyl-2-Pyrrolidone (NMP), la N-Méthylmorpholine (NMm), la  $\gamma$ -Butyrolactone (BLö), l'Acétonitrile (AcN), le Carbonate d'éthylène et le Carbonate de propylène.

La composition selon l'invention comprend un éther ou mélange d'éthers (TE) dont le volume molaire est inférieur à 200 et de préférence inférieur à 160. Par volume molaire, on entend dans la présente demande le rapport masse molaire/densité.

5 A titre de TE, on citera de manière non limitative les éthers : 1,4-Dioxane (Dx), Méthyl-tert-butyl éther (MTBE), Diéthyléther, Tert-amyl-méthyléther (TAME), 2-Méthoxy-1,3-dioxolane, 1,3,5-Trioxane, Méthyl méthoxyacétate, Méthyl-3-méthoxypropionate (MMP), Dipropylèneglycol diméthyléther (DPGDME), Propylèneglycol méthyl éther acétate (PGMA), Tétrahydrofurane (THF), Oxyde de benzyle (OB),  
10 Dibenzyle éther (DBE), 1,3-Diméthoxybenzène, 1,4-Diméthoxybenzène, 1,2,3-Triméthoxybenzène, 2-Méthoxy-1,3-dioxolane, 1,3-Dioxolane, Anisole, 1,2-Diméthoxybenzène, 2-Méthoxy-3,4-Dihydropyrane, 2,5-Diméthoxytétrahydrofurane, Ethylèneglycoldiméthyléther, 1-tert-butoxy-2-méthoxyéthane, 1,4-Dioxane, 1,3-Dioxane et leurs mélanges.

15 Selon un mode préféré de la présente invention, on préférera les éthers de points éclair supérieurs à 0°C. Le point éclair élevé de l'Oxyde de benzyle (OB) ou Dibenzyle éther (supérieur à 100°C) permet notamment l'utilisation de températures supérieures à 40°C.

20 La composition selon l'invention comprend un activateur ou mélange d'activateurs (TA) comportant une ou plusieurs fonctions azotées réactives de type -NH<sub>2</sub> et/ou -NH- choisi dans la famille des amines primaires et/ou secondaires de volume molaire inférieur à 100. A titre d'exemples de composés TA on citera notamment : pyrrole, imidazole, 3-pyrroline, pyrazole et 3-pyrroline et leurs mélanges.

25 On raisonne en composition ternaire Total Polaire Aprotique (TPA) / Total Ether (TE) / Total Acteur (TA), représentée sur le diagramme ternaire par les coordonnées :

$$TPA^* = [TPA / (TPA + TE + TA)] \cdot 10^2$$

$$TE^* = [TE / (TPA + TE + TA)] \cdot 10^2$$

$$TA^* = [TA / (TPA + TE + TA)] \cdot 10^2$$

30 où s'applique la relation de bouclage à 100 % de la composition  $TPA^* + TE^* + TA^* = 100$ , toutes les grandeurs TPA, TE, TA étant exprimées en volume, les grandeurs TPA\*, TE\* et TA\* apparaissant comme des % volumes.

Les compositions de l'invention sont celles qui obéissent aux relations :

$$10 \% \leq TPA^* \leq 40 \%$$

$$35 \quad 55 \% \leq TE^* \leq 85 \%$$

$$1 \% \leq TA^* \leq 25 \%$$

Selon un mode préféré de la présente invention, le solvant ou mélange de solvants polaires aprotiques (TPA), l'éther ou mélange d'éthers (TE) et l'acteur ou



mélange d'acteurs(TA) sont présents dans la composition en des quantités respectivement comprises entre 20 et 30 %, 65 et 75 %, et 2 et 10 % en volume.

Selon une variante particulièrement préférée de l'invention, la fraction polaire aprotique (TPA) est un mélange de Diméthylsulfoxyde (DMSO) et de Diméthylformamide (DMF). Selon cette variante, le rapport volumique du mélange est avantageusement compris entre 40/60 et 60/40, et de préférence égal à 50/50.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation de surface à froid de supports de matériaux composites pour leur collage consistant à traiter la surface desdits supports avec une composition selon la présente invention avant application d'un adhésif de type Polyuréthane.

La préparation des compositions selon l'invention peut se faire par simple mélange des différents composants, à l'aide d'un agitateur ou tout autre appareil approprié.

Le procédé de préparation de surface est mis en œuvre par dépôt de la composition selon la présente invention sur la partie de la surface de l'objet en composite devant recevoir l'adhésif. Le dépôt de la composition selon l'invention peut être faite par tout moyen. Parmi ces moyens, on peut citer l'immersion, l'aspersion, la pulvérisation, l'enduction à l'aide d'un pinceau, d'un chiffon ou d'une éponge etc .... Le dépôt est effectué à une température comprise entre 5 et 50°C et avantageusement à la température ambiante généralement comprise entre 15 et 30°C. Le temps de contact entre la composition et le composite avant application de l'adhésif est compris entre 1 et 60 minutes et cela en fonction de la nature précise du composite.

L'adhésif polyuréthane utilisé dans ces applications est soit de type mono-composant (PU1K ou HMPUR) soit de type bi-composant (PU2K).

La présente invention est maintenant décrite plus en détail par les exemples suivants, illustratifs de celle-ci et ne devant en aucun cas être considérés comme limitatifs de la présente invention, dont de nombreuses variantes sont aisément accessibles à l'homme de l'art.

### **EXEMPLES**

Dans les exemples, on caractérise le faciès de rupture du support en traction/arrachement à partir d'un assemblage de deux éprouvettes en polyester chargé fibre de verre (SMC). La méthode consiste à appliquer à froid (23°C) un cordon (10 cm x 0,8 cm ; 1 mm d'épaisseur) d'adhésif de type polyuréthane bi-composant sur l'une des deux éprouvettes avant affichage de la seconde éprouvette, les deux éprouvettes ayant été préalablement mises en contact avec une composition selon l'invention pendant au moins 1 minute à température ambiante (23°C). L'assemblage des deux éprouvettes est ensuite mis à séjourner en enceinte à 150°C

pendant 2 minutes 30 secondes. Après retour à température ambiante (23°C), l'assemblage est soumis à une sollicitation en traction/arrachement jusqu'à séparation des deux éprouvettes.

5 L'efficacité de la liaison adhésif/support est ensuite appréciée par le type de rupture : adhésive (RA), cohésive (RC), cohésive superficielle (RCS) et délaminage du support (DEL). On peut observer la cohabitation des différents type de rupture sur un même essai de traction/arrachement. Les ruptures avec délaminage du support (DEL ou DEL/RC) sont souhaitées.

10 L'adhésif polyuréthane bi-composant utilisé pour illustrer l'invention est un adhésif de type semi-souple dont les rapports d'emploi sont de 100 parties en volume de résine (mélange de polyols) pour 100 parties de durcisseur (mélange d'isocyanates). Le mélange intime des deux composants est obtenu grâce à un mélangeur statique branché sur un pistolet bi-cartouches, montage couramment utilisé pour l'application de ces adhésifs.

15 Différentes formulations ont été testées, lesquelles ont permis de mettre en évidence les synergies existant entre les différents constituants de la composition selon l'invention.

20 Ci-après sont donnés les résultats obtenus en mettant en œuvre une sélection des constituants préférés seuls ou sous forme de compositions selon la présente invention ainsi que l'action d'une solution de méthyl-éthyl-cétone (MEK) selon l'art antérieur.

Les effets observés sur les éprouvettes SMC non poncées (ou non abrasées) au regard des compositions testées sont les suivants :

	DMSO (%)	NMP (%)	Ether (%)	OB (%)	Effet
Formule 1	47,5	47,5	-	5,0	RA/RCS
Formule 2	95,0	-	-	5,0	RA/RCS
Formule 3	30,0	-	70,0	-	RA/RCS
Formule 4	15,0	15,0	70,0	-	RA/RCS
Formule 5	12,5	12,5	70,0	5,0	DEL/RC
Formule 6	12,5	12,5	65,0	10,0	DEL/RC
Formule 7	25,0	25,0	25,0	25,0	DEL
Formule 8	-	-	100,0	-	RA/RCS
Formule 9	-	-	80,0	20,0	RA/RCS
Formule 10	25,0	-	70,0	5,0	RC/RCS/DEL
Formule 11	-	25,0	70,0	5,0	RC/RCS/DEL
	DMSO (%)	NMP (%)	Ether (%)	IM (%)	Effet
Formule 12	12,5	12,5	70,0	5,0	DEL/RC

	MEK (%)	Effet
Témoin 1	100,0	RA/RCS
Témoin 2	-	RA

- lorsqu'un solvant polaire aprotique ou un mélange de solvants polaires aprotiques est utilisé seul, on ne constate aucune amélioration par rapport aux témoins 1 et 2.
- lorsqu'un éther ou un mélange d'éthers est utilisé seul, on ne constate aucune amélioration par rapport aux témoins 1 et 2.
- lorsqu'un solvant polaire aprotique ou un mélange de solvants polaires aprotiques est utilisé en combinaison avec un éther ou un mélange d'éthers, on ne constate aucune amélioration par rapport aux témoins 1 et 2.
- lorsqu'un solvant polaire ou un mélange de solvants polaires est utilisé en combinaison avec un activateur ou un mélange d'activateurs, on ne constate aucune amélioration par rapport aux témoins 1 et 2.
- lorsqu'un éther ou un mélange d'éthers est utilisé en combinaison avec un activateur ou un mélange d'activateurs, on ne constate aucune amélioration par rapport aux témoins 1 et 2.

- lorsqu'un solvant polaire aprotique ou un mélange de solvants polaires aprotiques, un éther ou un mélange d'éthers et un activateur ou un mélange d'activateurs sont associés dans les proportions volumiques selon l'invention, on constate une nette amélioration par rapport aux témoins 1 et 2.

- 5        - lorsque la fraction polaire aprotique d'une composition selon l'invention est constituée d'un mélange 50/50 de Diméthylsulfoxyde (DMSO) et de Diméthylformamide (DMF), on constate une légère amélioration par rapport aux compositions équivalentes n'utilisant que le DMSO ou la DMF.

- 10        On peut obtenir grâce aux présentes compositions les meilleures performances (efficacité-inflammabilité), parmi lesquelles on citera en particulier celles à base d'éther de benzyle ou oxyde de benzyle(OB) dont le point éclair est supérieur à 100°C.

## **REVENDICATIONS**

1. Composition pour la préparation à froid de matériaux composites à base de résines polyester en vue de leur conférer sans ponçage ou abrasion préalable un état de surface propice à un collage à l'aide d'adhésifs de type Polyuréthane  
5 comprenant :

(a) au moins un solvant polaire aprotique (TPA)

(b) au moins un éther (TE) choisi dans la famille des éthers, des éther-esters, des éther-cétones présentant :

10 - un volume molaire inférieur à 200 et de préférence inférieur à 160,

- une molécule dépourvue de fonction hydroxyle.

(c) au moins un activateur (TA) comportant au moins une fonction azotée réactive de type  $-NH_2$  et/ou  $-NH-$  de volume molaire inférieur à 100.

15 2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le solvant polaire aprotique (TPA) est choisi dans le groupe constitué par : le Diméthylsulfoxyde (DMSO), le Diméthylformamide (DMF), la 1-méthyl-2-Pyrrolidinone (NMP), la N-Méthylmorpholine (NMm), la  $\gamma$  - Butyrolactone (BLo), l'Acétonitrile (AcN), le Carbonate d'éthylène et le Carbonate de propylène.

20

3. Composition selon l'une des revendications 1 à 2, dans laquelle l'éther (TE) est choisi dans le groupe constitué par le 1,4 - Dioxane (Dx), le Méthyl-tert-butyl éther (MTBE), le Diéthyléther, le Tert-amyl-méthyléther (TAME), le 2-Méthoxy-1,3-dioxolane, le 1,3,5-Trioxane, le Méthyl méthoxyacétate, le Méthyl-3-méthoxy-propionate (MMP), le Dipropylèneglycol diméthyléther (DPGDME), le Propylèneglycol  
25 méthyl éther acétate (PGMA), le Tétrahydrofurane (THF), l'Oxyde de benzyle (OB), le Dibenzyle éther (DBE), le 1,3-Diméthoxybenzène, le 1,4-Diméthoxybenzène, le 1,2,3-Triméthoxybenzène, le 2-Méthoxy-1,3-dioxolane, le 1,3-Dioxolane, l' Anisole, le 1,2-Diméthoxybenzène, le 2-Méthoxy-3,4-Dihdropyrane, le 2,5-Diméthoxytétrahydrofurane, l'Ethylèneglycoldiméthyléther, le 1-tert-butoxy-2-méthoxyéthane, le 1,4-Dioxane et le 1,3-Dioxane.

30

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle l'activateur (TA) est choisi dans le groupe constitué par le pyrrole, l'imidazole, le pyrazole et la 3-pyrroline.  
35

**5.** Composition selon une quelconque des revendications 1 à 4, où les teneurs en Total Polaire Aprotique (TPA), Total Ether (TE) et Total Actif (TA) décrites par les coordonnées :

$$TPA^* = [TPA / (TPA + TE + TA)] \cdot 10^2$$

5  $TE^* = [TE / (TPA + TE + TA)] \cdot 10^2$

$$TA^* = [TA / (TPA + TE + TA)] \cdot 10^2$$

sont liées dans le diagramme ternaire par les relations :

$$10 \% \leq TPA^* \leq 40 \%$$

$$55 \% \leq TE^* \leq 85 \%$$

10  $1 \% \leq TA^* \leq 25 \%$

où s'applique la relation de bouclage à 100 % de la composition  $TPA^* + TE^* + TA^* = 100$ , toutes les grandeurs TPA, TE, TA étant exprimées en volume, les grandeurs  $TPA^*$ ,  $TE^*$  et  $TA^*$  apparaissant comme des % volumes.

15 **6.** Composition selon l'une des revendications 1 et 2, dans laquelle le solvant polaire aprotique (TPA) est un mélange de Diméthylsulfoxyde (DMSO) et de Diméthylformamide (DMF) dans un rapport volumique compris entre 40/60 et 60/40, et de préférence égal à 50/50.

20 **7.** Composition selon l'une des revendications 1 et 3, dans laquelle, l'éther (TE) est un éther de point éclair supérieur à 100°C à savoir l'oxyde de benzyle (OB) ou le Dibenzyle éther.

25 **8.** – Composition selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle l'éther (TE) est choisi parmi les éthers possédant un ou plusieurs groupes méthoxy.

**9.** – Procédé de préparation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'elles sont réalisées par simple mélange des différents constituants, à l'aide d'un agitateur ou tout autre appareil approprié.

30

**10.** Procédé de préparation à froid de l'encollage de matériaux composites, caractérisé en ce que l'on traite la surface desdits matériaux avec une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

35

**11.** Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que lesdits matériaux composites sont de types **SMC** (Sheet Molding Compound), **BMC** (Bulk Molding Compound), **RTM** (Resin Transfert Molding), **AMC** (Adapted Molding Compound), **RIM** (Resin Injection Molding).

**12.** Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le traitement est effectué entre 5 et 50°C, et de préférence entre 15 et 30°C.

5 **13.** Procédé selon les revendications 10 à 12, caractérisé en ce que l'application de l'adhésif est réalisée entre 1 et 60 minutes après le traitement par application de la composition selon l'invention sans séchage préalable de la surface traitée.

10 **14.** Procédé selon les revendications 10 à 13, caractérisé en ce que le traitement de l'objet ou de la surface à préparer avec la composition selon la présente invention peut être fait par tout moyen convenable tel que notamment l'immersion, l'aspersion, la pulvérisation, l'enduction à l'aide d'un pinceau, d'un chiffon ou d'une éponge.

15 **15.** Procédé selon les revendications 10 à 16, caractérisé en ce que le traitement de surface des matériaux composites est effectué préalablement à un collage ou assemblage mettant en œuvre des adhésifs polyuréthannes.

20 **16.** Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'adhésif polyuréthane est de type mono-composant (PU1K ou HMPUR) ou bi-composant (PU2K).

